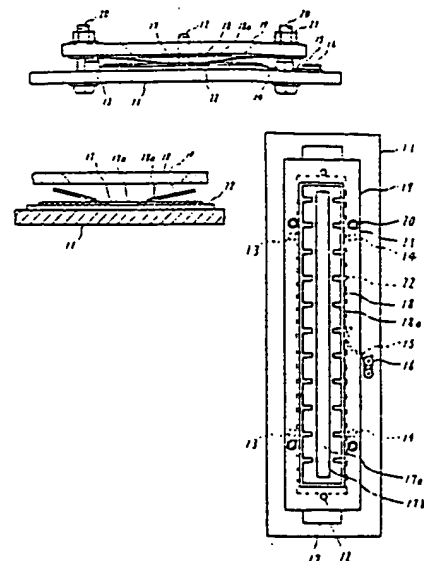


(54) FILM FORMING MASK DEVICE

(11) 62-164867 (A) (43) 21.7.1987 (19) JP
(21) Appl. No. 61-5361 (22) 14.1.1986
(71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) HIROMI KAKINUMA(2)
(51) Int. Cl. C23C14/04, H01L21/2S5, H01L21/31, H05K3/14

PURPOSE: To form a sharp pattern on a substrate by retaining the part of a mask near the end of the pattern formed thereon by means of many spring pieces projecting from a sheet-shaped set spring and positioning the mask and the set spring by means of the same positioning pins.

CONSTITUTION: The substrate 22 is imposed by means of the positioning pins 12 on a supporting plate 11 and the mask 17 provided with the pattern 17a is positioned and pressed onto the substrate 22 by means of the pins 12. The set spring 18 provided with the many spring pieces 18a is imposed on the mask 17 and a cover 19 is provided onto the set spring 18 by means of receiving pins 13 and supporting pins 14. The set spring 18 is retained with the cover 19 by means of coupling screws 20 and nuts 21. Then the many spring pieces 18a of the set spring 18 press the pattern end 17b of the mask 17 and the intrusion of the vapor deposition particles into the space between the pattern end 17b and the substrate 22 is obviated even if said particles are made incident from a wide range of angles. The film of the sharp pattern is thus formed.



(54) MULTI-LAYERED IRON NITROGEN COMPOUND FILM AND ITS PREPARATION

(11) 62-164868 (A) (43) 21.7.1987 (19) JP
(21) Appl. No. 61-7118 (22) 16.1.1986
(71) HITACHI LTD (72) MATAHIRO KOMURO(5)
(51) Int. Cl. C23C14/06, C01B21/06, H01F10/10, H01F41/18

PURPOSE: To obtain the titled multi-layered iron nitrogen compd. films having a high magnetic moment by alternately executing sputtering with a target consisting of Fe and target consisting of Fe_3N to laminate the films on a substrate then forming Fe_3N at the boundary thereof.

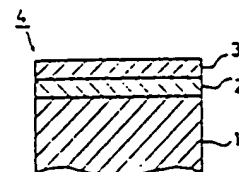
CONSTITUTION: The sputtering is alternately executed by the target consisting of the Fe and the target consisting of the Fe_3N , Fe_3N or Fe_3N to alternately laminate the Fe and the Fe_3N , Fe_3N or Fe_3N on the substrate. The Fe_3N which is the non-equil. iron nitride is formed at the boundary between the Fe layer and the Fe_3N layer. Fe_3N layer or Fe_3N layer for the above-mentioned purpose. The Fe_3N is more easily formable if the inter-layer space of the multi-layered films is made $\leq 50\text{\AA}$ in the stage of alternately laminating the Fe and the Fe_3N . The Fe_3N is more easily grown if the multi-layered films are prepd. by sputtering the iron nitrogen compd. after growing the Fe to a specific crystal orientation (100 Miller indice). The multi-layered iron nitrogen compd. films having about $\geq 10\text{wt}\%$ content of the Fe_3N which is the non-equil. iron nitrogen compd. and having the high magnetic moment are thus obt'd.

(54) HIGH HARDNESS COATING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(11) 62-164869 (A) (43) 21.7.1987 (19) JP
(21) Appl. No. 61-7557 (22) 16.1.1986
(71) NISSIN ELECTRIC CO LTD (72) YASUNORI ANDO(2)
(51) Int. Cl. C23C14/06, C23CS/2S, C23CS/36

PURPOSE: To suppress the diffusion of boron into a base material and to produce a high hardness coating material having a long life by forming an intermediate layer consisting of group IVa elements, etc. of the periodic table on the surface of the base material and forming a boron nitride film on the surface of the intermediate layer.

CONSTITUTION: The intermediate layer 2 is formed of the group VIa element (Ti, etc.), group Va element (Nb, etc.), group VIa element (Mo, etc.) of the periodic table or the carbides (MoC , etc.) or nitrides (TiN , etc.) on the surface of a tool material 1 consisting of a sintered hard alloy or tool steel. The boron nitride film 3 contg. cubic crystal boron nitride, cubic crystal SiBN or cubic crystal BCN is formed on the surface of the intermediate layer 2 to prepare the high hardness coating material 4. The diffusion of the boron which is the component of the boron nitride film 3 into the base material 1 is thus suppressed by the intermediate layer 2 and the generation of a brittle layer is prevented.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-164868

⑨ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月21日

C 23 C 14/06
C 01 B 21/06
H 01 F 10/10
41/18

6554-4K
7508-4G
7354-5E
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 鉄窒素化合物多層膜とその作製方法

⑮ 特 願 昭61-7118

⑯ 出 願 昭61(1986)1月16日

⑰ 発 明 者	小 室	又 洋	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	黒 田	哲 郎	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	安 田	健	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	華 園	雅 信	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	成 重	真 治	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	小 園	裕 三	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 出 願 人	株式会社日立製作所			東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑲ 代 理 人	弁理士 本多 小平			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

鉄窒素化合物多層膜とその作製方法

2. 特許請求の範囲

1. Fe と Fe_2N , Fe_3N または Fe_4N が交互に積層され、その界面に非平衡鉄窒化物である Fe_8N が形成されていることを特徴とする鉄窒素化合物多層膜。

2. Fe の特定結晶方位 (面指数 100) 上に Fe_2N , Fe_3N または Fe_4N が積層されている特許請求の範囲第1項記載の鉄窒素化合物多層膜。

3. Fe および Fe_4N の層間隔が 50 Å 以下である特許請求の範囲第1項記載の鉄窒素化合物多層膜。

4. Fe からなるターゲットおよび Fe_2N , Fe_3N または Fe_4N からなるターゲットにより交互にスパッタリングを行なって基板上に Fe と Fe_2N , Fe_3N または Fe_4N を交互に積層してその界面に非平衡鉄窒化物である Fe_8N を形成させることを特徴とする鉄窒素化合物多層膜の作製方法。

5. Fe を特定結晶方位 (面指数 100) にて生長させる特許請求の範囲第4項記載の鉄窒素化合物多層膜の作製方法。

6. Fe および Fe_4N の層間隔を 50 Å 以下とすように積層する特許請求の範囲第4項記載の鉄窒素化合物多層膜の作製方法。

7. Fe と Fe_4N とを交互積層した後、保温時効させる特許請求の範囲第4項記載の鉄窒素化合物多層膜の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、非平衡鉄窒化物である Fe_8N を含有した高磁気モーメントを有する鉄窒素化合物多層膜およびその作製方法に関する。

〔発明の背景〕

非平衡鉄窒素化合物である Fe_8N (Fe_{16}N_2) は Fe 1 原子あたり 3.0 μB の高磁気モーメントを持つが、従来、反応性スパッタリング、窒化反応、イオンビームデポジション法、または焼結法を利用した作製方法では、最大 10 wt% 程度の Fe_8N を含む

性材料しか作製できず、10 wt%を超える Fe_8N を得ることは不可能であった。この原因は、鉄-窒素二元状態図からわかるように、鉄-窒素間には、 Fe_2N 、 Fe_3N 、 Fe_4N なる化合物が安定相として存在するのに対して、磁気モーメントの高い非平衡鉄窒素化合物である Fe_8N はFeと安定相である Fe_4N 間で、1~3 wt% Nの範囲に存在するのみであるため、 Fe_8N よりも安定な高窒素濃度の Fe_2N 、 Fe_3N 、 Fe_4N 相が形成し易いことである。しかも窒素量や基板温度を正確に制御しなければ、 Fe_8N を形成することができず、窒素量が少しでも過剰になると Fe_2N が主に形成してしまふ。窒素雰囲気中での反応性スパッタリングや Fe_4N をターゲットに用いたスパッタリングによって260 emu/gの磁気モーメントをもつ膜が作製された例があるが、しかしスパッタ雰囲気、ターゲット電流、基板温度、スパッタ時間を極めて正確に制御しなければ、安定相である α -Fe、 Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N が大量に形成して非平衡鉄窒素化合物たる Fe_8N は形成できず、膜の磁気モーメントは鉄の磁気モーメントよ

りも低くなる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、非平衡鉄窒化物である Fe_8N の含有量が10 wt%を超える、磁気モーメントの高い鉄窒素化合物多層膜およびその製造方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明者らは、 Fe_8N がFeと Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N との間の窒素濃度に存在することに着目して、Feと Fe_4N 、 Fe_3N 又は Fe_2N とから夫々なる二個のターゲットにより交互にスパッタリングを行ってFeと鉄窒化物 Fe_4N 、 Fe_3N 又は Fe_2N とを交互に積層し、その界面に非平衡鉄窒化物たる Fe_8N を形成させることによって、10 wt%を超える Fe_8N を含有した磁気モーメントの高い鉄窒素化合物多層膜を得た。

スパッタ法では、スパッタされる原子の運動エネルギーが、イオンビームデポジション法等の蒸着法に比べて高いため、表面の20~30 Å深さ付近で格子を破壊して基板原子をスパッタし、基

板表面原子中に強制的に入り込むこと（打ち込み効果）が知られている。この効果を応用して、Feを基板として Fe_4N 、 Fe_3N または Fe_2N をスパッタすれば、Fe基板表面に Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N が強制的に入り込み、Fe基板表面は Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N よりもFe濃度が高い Fe_8N に近い組成の領域になる。また前記Fe基板表面は窒素濃度傾配を持つため窒素がFe中を拡散して前記打ち込み効果よりも深く窒素がFe中に侵入する。このように窒素原子は、前記打ち込み効果と拡散によってFe中に入り込む。以上のような理由によってFe界面に Fe_8N が形成されるものと考えられる。

Feと鉄窒化物 Fe_4N を交互に積層すると、層間隔が50 Å以上では、層間隔の増加と共に該多層膜の磁気モーメント σ_s は減少する傾向があるが、層間隔50 Å以下では σ_s はほぼ一定となることが認められ、多層膜の層間隔を50 Å以下にした場合に非平衡鉄窒素化合物たる Fe_8N が形成し易いことがわかった。

またバルクFe中の Fe_8N はFeと特定の結晶方位

関係を保ちながら成長していることから、基板であるFeを特定の結晶方位（面指数100）に成長させた後、前記鉄窒化物をスパッタして多層膜を作製すれば、 Fe_8N がより容易に成長することがわかった。

またFeと Fe_2N 、 Fe_3N または Fe_4N なる鉄窒化物を交互にスパッタして積層膜を作製後、 Fe_8N を安定化させ積層膜の磁気モーメントを高めるために低温時効を行なった結果、Fe- Fe_3N 多層膜、Fe- Fe_2N 多層膜では磁気モーメントが減少する傾向があるが、窒素濃度の低い窒化物積層膜であるFe- Fe_4N 多層膜では磁気モーメントは上昇することがわかった。

〔発明の実施例〕

第 1 表

下 地 基 板	Si (面指数100)
基 板 温 度	150~200 °C
初期真空度	$< 1.0 \times 10^{-4}$ Pa
進 行 波	1.0 kw (Fe) 2.0 kw (Fe_4N)
Ar ガス 圧	2 mTorr
膜 厚 比	Fe : Fe_4N = 1 : 1

Fe と Fe₄N から夫々なる二個のターゲットを用い、第1表に示すスパッタ条件で交互にスパッタすることによって、層間隔を種々に変えた Fe - Fe₄N 多層膜を作製した。スパッタ速度は Fe 50 Å/min, Fe₄N 100 Å/min であり、Fe₄N のスパッタ速度の方を速くすることにより運動エネルギーの高い原子を増加させ、Fe 表面における Fe₄N の打込み効果を増大させて非平衡鉄窒化物 Fe₉N の量の増加を図った。基板温度は、非平衡鉄窒化物 Fe₉N が分解せず安定に存在する範囲内で、窒素の Fe 中への濃度傾配に伴う固相拡散を促進させるために 150 ~ 200 °C とした。このようにして得られた Fe と Fe₄N を交互に積層させた多層膜の磁気モーメント (σ_s) を振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定し層間隔 (Fe あるいは Fe₄N - 層当りの厚さ) と σ_s の関係を求めた結果を第1図に示す。層間隔を小さくすると Fe - Fe₄N の界面積が増加し σ_s が増加し、層間隔 50 Å 以下では Fe の σ_s (222 emu/g) を大きく超えた 260 ~ 275 (emu/g) の磁気モーメントを持つ鉄窒素化合物多層膜を作製できた。

示す。Fe - Fe₂N 多層膜, Fe - Fe₃N 多層膜 (層間隔 50 Å) の σ_s は時効時間 100 (h) 以上で減少する傾向を示すが、Fe - Fe₄N 多層膜 (層間隔 20 Å) では逆に上昇する傾向があり、これは低温時効によって非平衡鉄窒素化合物 Fe₉N が安定化するためである。

スパッタ打込み効果を高めるために、Fe - Fe₄N 多層膜 (層間隔 50 Å) をスパッタリング速度を 50 ~ 20 Å/min の範囲で変化させて作製した。この多層膜の磁気モーメント σ_s を測定した結果を第6図に示す。スパッタリング速度を上げるとスパッタ原子の運動エネルギーが上昇し、基板表面により深く入り込むために、侵入した N 原子によって Fe の原子間距離が広がり、非平衡鉄窒素化合物 Fe₉N が同時に形成することにより σ_s が増加している。

また Fe - Fe₄N 多層膜 (層間隔 50 Å) を Ar ガス圧を変化させて作製した。得られた多層膜の σ_s は第7図のように Ar ガス圧によって変化し、Ar ガス圧が上昇するとスパッタ速度が増大し σ_s は上昇

Fe₄N のターゲット代りに Fe₃N, または Fe₂N のターゲットを用いて上記と同様にして鉄窒素化合物多層膜を作製し、層間隔を種々に変えた場合の多層膜の磁気モーメント σ_s を第2図に示す。 σ_s は Fe₄N の場合より低くなり、層間隔を小さくすると σ_s が増大する傾向があり、Fe - Fe₃N 多層膜では層間隔 20 Å の場合には σ_s が Fe の σ_s に近い値になり、Fe - Fe₃N, Fe₂N 多層膜に σ_s が高い鉄窒素化合物が形成されていることを示している。

また第1表の Si 基板の代りに Au, Ag, Cu 基板を用いて特定の結晶方位の Fe (面指数 100) を優先的に生長させた後、Fe₄N をスパッタして多層膜を作製した。第3図はこの場合の多層膜の測定結果であり、Si 基板の場合よりも多層膜の磁気モーメント σ_s が上昇していることがわかる。これは非平衡鉄窒化物である Fe₉N が Fe (100) 上に結晶方位関係をもって成長するためである。

次に夫々 Fe - Fe₂N, Fe - Fe₃N, および Fe - Fe₄N 多層膜を 200 °C で時効させたときの各多層膜の磁気モーメント σ_s の変化を第4図、第5図に

するが、Ar ガス圧をさらに上昇させると多層膜中への Ar ガス混入のために σ_s は低下する。

50 ~ 200 (Å/min) のスパッタ速度範囲にて作製した Fe - Fe₄N 多層膜 (層間隔 20 Å) 中の Fe₉N の格子定数を X 線回折より求め第8図に示した。Fe₉N は bct 構造を持ち、a 軸はスパッタリング速度にほとんど依存しないが、c 軸はスパッタリング速度が増加すると大きくなり、第6図と比較すると、 σ_s の増加は Fe₉N の c 軸の増大、すなわち Fe 原子間距離の増大によるものである。

以上の実施例で作製した鉄窒素化合物多層膜中に含有する Fe₉N の最大量は、第2表に示すように、Fe - Fe₄N 多層膜で最大 50 wt% であり、Fe - Fe₃N, Fe - Fe₂N 多層膜では Fe₉N 量は減少するが 10 wt% 以上である。

第 2 表

多層膜	Fe ₉ N の最大含有量 (wt%)
Fe - Fe ₄ N	50
Fe - Fe ₃ N	15
Fe - Fe ₂ N	10

〔 発明の効果 〕

本発明によれば、従来の10 wt%より多い非平衡鉄窒化物 Fe_3N を含有し最高275 emu/gの磁気モーメントを有する鉄窒素化合物多層膜が得られる。これは従来の鉄系磁性材料のうちで最高値の磁気モーメントを示すものであり、高磁束密度の要求される磁性材料として応用価値が大きい。

4. 図面の簡単な説明

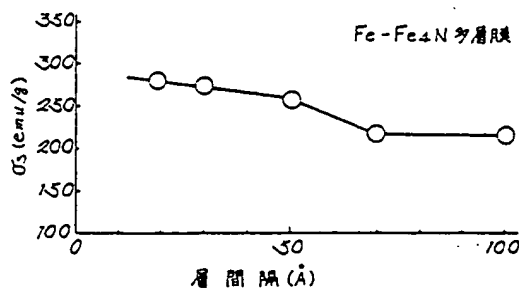
図面はいずれも本発明の実施例による鉄窒素化合物に関する実験測定結果を示したもので、第1図は $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$ 多層膜の層間隔と磁気モーメント σ_s との関係、第2図は $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{N}$ 多層膜および $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{N}$ 多層膜の層間隔と磁気モーメント σ_s との関係、第3図は Fe （面指数100）を生長させ Fe_4N をスパッタして得た多層膜の層間隔と磁気モーメント σ_s との関係、第4図は $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$ 多層膜の時効時間と磁気モーメント σ_s との関係、第5図は $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{N}$ 多層膜および $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{N}$ 多層膜の時効時間と磁気モーメント σ_s との関係、第6図はスパッタリング速度を変えて作製した $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$

多層膜のスパッタリング速度と磁気モーメント σ_s との関係、第7図は Ar ガス圧を変えて作製した $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$ 多層膜の Ar ガス圧と磁気モーメント σ_s との関係、第8図はスパッタリング速度を変えて作製した $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$ 多層膜のスパッタリング速度と格子定数との関係、を示す図である。

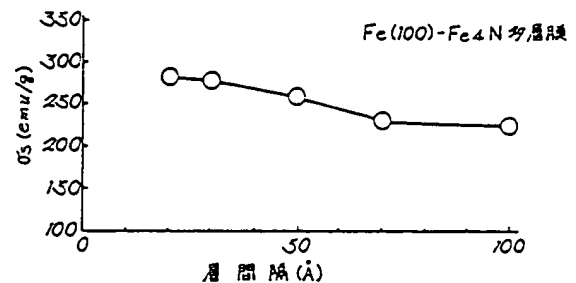
代理人 本 多 小 平

谷 浩 太 郎

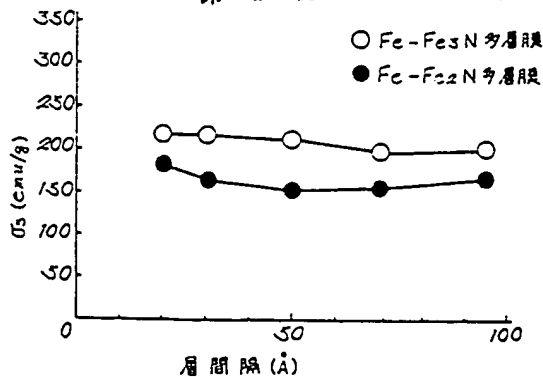
第 1 図



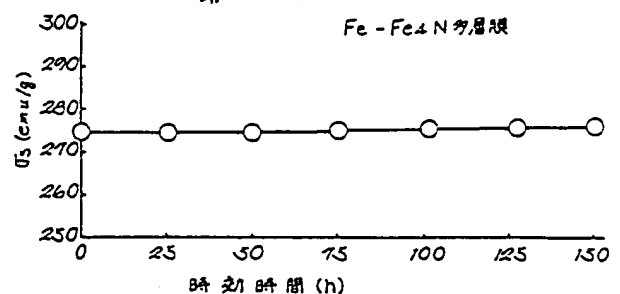
第 3 図



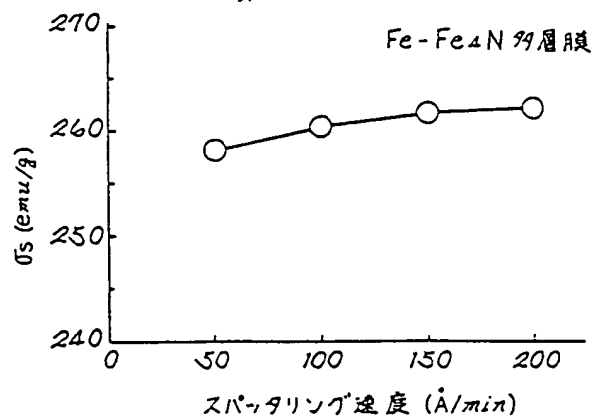
第 2 図



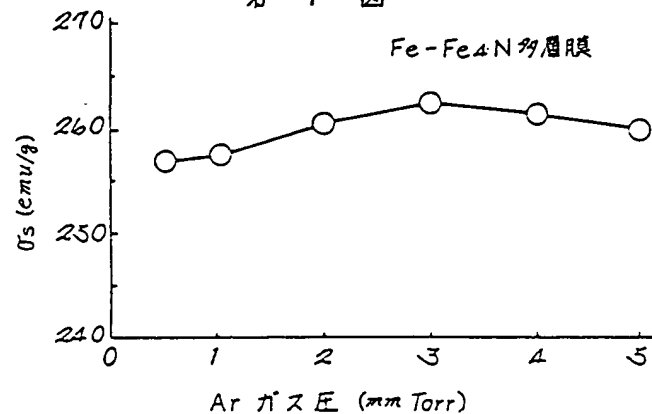
第 4 図



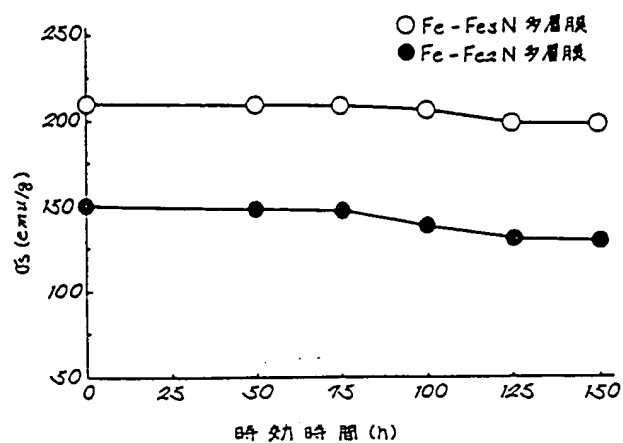
第 6 図



第 7 図



第 5 図



第 8 図

